

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-222564

(43)Date of publication of application : 14.12.1984

(51)Int.Cl.

C22C 38/58
// H01F 1/04

(21)Application number : 58-094876

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1983

(72)Inventor :
SAGAWA MASATO
FUJIMURA SETSUO
MATSUURA YUTAKA

(54) RARE EARTH-FERROUS MAGNETIC MATERIAL AND PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a magnetic material having an excellent practical magnetic characteristic without using much Sm and Co by adding B to the combination of rare earth elements and Fe and contg. a compd. of a tetragonal crystal as a main phase.

CONSTITUTION: A magnetic material consists of a compd. contg. essentially Fe, B and R (rare earth element including Y) and having a crystal structure of a substantially tetragonal system as a main phase. This material contains R, Fe and B as basic components and the presence of the tetragonal crystal is indispensable. The average crystal grain size of the above-described tetragonal crystal compd. is required to be about $1W100\mu$ and the nonmagnetic phase contg. much R except said compd. is required to be incorporated at about $\geq 1\%$ by volume in order for the magnetic material to exhibit a good characteristic as a permanent magnet. R, Fe, B and Co may be incorporated as essential components and a limited amt. of various elements such as Ti, Bi, Nb, etc. may be incorporated to R, Fe and B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-78269

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)8月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3 D			
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/ 04	H

発明の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願昭58-94876	(71) 出願人	999999999 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(22) 出願日	昭和58年(1983)5月31日	(72) 発明者	佐川 眞人 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
(65) 公開番号	特開昭59-222564	(72) 発明者	藤村 節夫 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
(43) 公開日	昭和59年(1984)12月14日	(74) 代理人	弁理士 加藤 朝道
審判番号	平6-19	審判の合議体	
		審判長	西 義之
		審判官	小野 秀幸
		審判官	寺本 光生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 永久磁石用希土類・鉄・ボロン系正方晶化合物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (但し R は Y を含む希土類元素の一種以上)、Fe、B を必須成分とし、格子定数の c_0 が約 12 Å の正方晶系の結晶構造を有する永久磁石用 RFeB 化合物であって、非磁性相により隔離されていることを特徴とする永久磁石用 RFeB 正方晶化合物。

【請求項2】 R (但し R は Y を含む希土類元素の一種以上)、Fe、B 及び A 元素 (但し、A 元素は下記の A 元素の一種以上) を必須成分とし、格子定数の c_0 が約 12 Å の正方晶系の結晶構造を有する永久磁石用 RFeBA 化合物であって、非磁性相により隔離されていることを特徴とする永久磁石用 RFeBA 正方晶化合物 (A 元素: Ti, Ni, Bi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Al, Sb, Ge, Sn, Zr, Hf, Cu, S, C, Ca, Mg, Si, Q 及び P)。

【発明の詳細な説明】

2

本発明は、非磁性相により隔離されていることを主たる特徴とする希土類・鉄・ボロンを必須成分とする正方晶化合物及び希土類・鉄・ボロンとともに他の特定元素を必須成分とする正方晶化合物に関する。これらの正方晶化合物は、磁性材料等特に永久磁石の構成化合物として有用な物質発明の対象である。

R (希土類元素) と Co は種々の安定な化合物を形成する。なかでも SmCo_5 や Sm_2Co_7 は高い飽和磁化、高いキュリー点、大きい磁気異方性定数を有しており、これらの化合物をベースとして超高性能永久磁石材料が開発された。現在 RCo 磁石は小型モータや小型スピーカなど様々な用途に広く利用されている。しかしながら、これらの SmCo 系磁石は資源が稀少な Sm が Co を多量に含んでいるので高価である。そのため Sm や Co をあまり含まないか、あるいは全く含まない材料の開発が望まれている。

10

この目的に沿った永久磁石材料とする上での観点からRC化合物と同様に巨大な異方性定数をもっているRFe系化合物が注目された。しかしRFe系ではRCo系ほど多種類の化合物は存在しない。特にR元素の中では資源的に豊富なCe、La、Ndなど軽希土類で R_2Fe_3 型化合物とほんの少数の他の化合物(例 Nd_2Fe_{17} 、 $PrFe_3$)が見出されているにすぎない。これらの化合物はキュリー点も低く、異方性定数も小さいため、実用的な永久磁石とするのに必要な特性を示さない。

最近、RFe系合金の超急冷リボンが高保磁力を示すことが見出され、永久磁石材料としての関心が高まっている。しかし、RFe超急冷リボンでは実用形状、寸法の磁石が得られず、まだ実用永久磁石とはいえない。また、磁気特性の上でも超急冷リボンは従来の磁石に比べて低い値しか示さない。

本発明は、上述の従来技術で達成されていないR、Fe及び第3成分を必須成分とする室温以上で安定な新規な化合物を提供すること、特に磁性材料及び永久磁石の構成化合物として有用なものを提供することを基本目的とする。本発明はまた、従来必要とされているSmやCoを多量に用いることなく、優れた実用的磁気特性を備えた或いは発現可能な磁性材料及び永久磁石の構成化合物として有用なものを提供せんとするものである。

即ち、本発明(特定発明)によれば、R(RはYを含む希土類元素の一種以上)、Fe、Bを必須成分とし、格子定数の c_0 が約12Åである正方晶系の結晶構造を有して、非磁性相により隔離されていることを特徴とする永久磁石用RFeB正方晶化合物が得られる。またこの化合物は、正方晶化合物が非磁性相により互いに隔離された微細構造の構成化合物を成すことができる。

さらに、本発明(併合発明)によれば、R(但しRはYを含む希土類元素の一種以上)、Fe、B及びA元素(但しA元素はTi、Ni、Bi、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Al、Sb、Ge、Sn、Zr、Hf、Cu、S、C、Ca、Mg、Si、O、及びPの一種以上である。)を必須成分とした場合にも格子定数の c_0 が約12Åである正方晶系の結晶構造を有して、非磁性相により隔離されている永久磁石用RFeBA正方晶化合物が得られる。またこの化合物は、正方晶化合物が非磁性相により互いに隔離された微細構造の構成化合物を成すことができる。

また、本発明においては上記の安定な正方晶化合物が得られればよく、R、Fe、B又はR、Fe、B、Aを必須とする外に、本発明の非磁性相により隔離されていることを特徴とするRFeB正方晶化合物及びRFeBA正方晶化合物が、各種の添加又は置換元素を含むことができる。

好ましくは、かかる上記化合物(RFeB基本系又はRFeBA基本系の正方晶化合物)が、構成化合物を成した際に体積比で全体の1%以上を占める非磁性相により隔離されていることにより、優れた磁石特性を発現できる構成化合物を与える。なお、好ましくはこの場合、正方晶化合

物の平均結晶粒径は1~100 μ mである(特に焼結体とする場合)。

本発明はさらに以下の展開(参考例として開示する)の基礎を成すものである。

即ち本発明の展開として、本発明のRFeB系正方晶化合物において、FeをCoにて置換したもの即ち、非磁性相により隔離されているR(Fe、Co)B正方晶化合物(好ましくは原子比にてCo50%以下-以下明記ないときは%は原子比を示す-)を提供する。Coはキュリー点の増大の効果がある。

さらに、本発明の展開として、前記RFeBA系正方晶化合物において、FeをCoで一部置換(好ましくは50%以下のCo)したもの即ち、非磁性相により隔離されているR(Fe、Co)BA系正方晶化合物が得られる。

これらのR(Fe、Co)B正方晶化合物、R(Fe、Co)BA正方晶化合物が構成化合物を成した際に、非磁性相が体積比で全体の1%以上を占める状態のとき、永久磁石の構成化合物として最も優れている。なおこの場合(特に焼結体の場合)、これらの正方晶化合物の平均結晶粒径が1~100 μ mであることが好ましい。

本発明において、有用な磁気特性を得るため、高性能の磁性材料、永久磁石とするためには、正方晶系(後述参照)の結晶構造を有する化合物を主相とする必要がある。ここで主相とは材料中に含まれているいくつかの相のうち、体積比で50%以上を占める相をいう。即ち、この主相としては、RFeB基本化合物又RFeBA基本化合物が構成化合物となる。さらに本発明の展開としては、R(Fe、Co)B化合物、R(Fe、Co)BA化合物の一種以上も同様に主相の構成化合物となりうる。

本発明の正方晶化合物を用いて磁性材料又は永久磁石を作成する場合、その組成を好ましくはB2~28%、R8~30%、残部実質上Feとすることによって優れた磁気特性が得られ、より好ましくはFe40~90%とする。その他本発明の展開としての態様の場合も同様にこの基本系と同様の基本組成に基づく。

なお磁性材料又は永久磁石とした場合、A元素の量は好ましくは次の通りである：

Ti 4.5%以下、Ni 8.0%以下、

Bi 5.0%以下、V 9.5%以下、

Nb 12.5%以下、Ta 10.5%以下、

Cr 8.5%以下、Mo 9.5%以下、

W 9.5%以下、Mn 8.0%以下、

Al 9.5%以下、Sb 2.5%以下、

Ge 7.0%以下、Sn 3.5%以下、

Zr 5.5%以下、Hf 5.5%以下、

Cu 3.5%以下、S 2.0%以下、

C 4.0%以下、Ca 8.0%以下、

Mg 8.0%以下、Si 8.0%以下、

O 1.0%以下、および P 3.5%以下

(但しA元素は2以上含むこともでき、その場合、A元

素の含量は、当該含有A元素のうち最大値を有するものの値以下含有できる。

以下、本発明について詳述する。

本発明者らはRFe系化合物の磁氣的性質と構造の関係について従来の研究結果をもとに考察した。その結果次のことが明らかになった。

(1) RFe系化合物の磁氣的性質には、Feどうしの原子間距離や、Fe原子の周囲の環境（最近核原子の数、種類など）がきわめて大きい役割を果している。

(2) RとFeの組合せだけでは結晶状態で永久磁石として適した化合物は存在しない。

本発明者らは、RFe化合物において、Fe原子の周囲の環境を変え、永久磁石として適した特性を与えるためには第三の元素の存在が不可欠であると判断した。そこで第三の元素Xとして、種々の元素を加えたRFeX三元化合物について、磁氣的性質を詳細に調べた。その結果XとしてBを含むRFeB化合物を見出した。RFeB化合物は未知の化合物であり従来のRFe化合物よりキュリー点も高く、異方性定数も大きいため優れた永久磁石材料の構成化合物となりうるということが明らかとなった。以下実施例に従いさらに詳細に述べる。

実験方法

(1) 原料（純度は重量%）

Fe:電解鉄 99.9%

B:フェロボロンまたは99%の純度のB

R:99%

以下参考例についてさらに次の原料を用いた。

Ti, Mo, Mn, Sb, Ni, Ta:98%

Al, Cu:99.9%

Hf:95%

V:フェロバナジウム (81.2%V)

Nb:フェロニオブ (67.6%Nb)

Cr:フェロクロム (61.9%Cr)

Zr:フェロジルコニウム (75.5%Zr)

(2) 実験手順は第2図に図示の通りである。実験結果は次の通りであった。なお、手順(A)化合物の同定のための実験手順を示し、手順(B)は永久磁石にした場合の実験手順を示す。

(1) 高特性を示すFe-B-Nd焼結体（原子百分比で77Fe-15Nd-8B）について測定した典型的な粉末X線ディフラクトメータのパターンを第1図に示す。このパターンはきわめて複雑で、これまで知られているどのようなRFe系化合物、FeB化合物、あるいはRB系化合物によっても説明できない。

(2) (1)の試料のXMA測定によると、焼結体は三つまたは四つの相からなっている。主相はFe、B、Rを同時に含んでおり、第二相はRが重量比で70%以上のR濃縮相、第三相は主相よりもBの富んだ相である。第四相は酸化物の相である。

(3) 第1図の粉末X線ディフラクトメータのパターン

を解析した結果、このパターンに含まれる強いピークは全部 $a_0 = 8.80\text{\AA}$ 、 $c_0 = 12.23\text{\AA}$ の正方晶として説明できる。第1図各X線ピークのところに指数を示す。XMA測定において観察された、FeB、Rを同時に含む主相が、この構造をもっていることが判明した。この構造の特徴は、格子定数が大変大きいことである。このように巨大な格子定数をもった正方晶の化合物は、RFe、FeB、BRいずれの二元系化合物においても知られていない。

(4) 種々の組成をもち、かつ前記方法を含む種々の製造方法によって作成されたFeBR系、FeBRA系およびFeCoBR系、FeCoBRA系永久磁石について、X線ディフラクトメータの測定およびXMA測定、光学顕微鏡観察を行った結果、次のことが明らかになった。

(i) (3)で述べたR、Fe、Bを基本成分とし格子定数 a_0 約9Å、 c_0 約12Åの巨大ユニットセルを有する正方晶の化合物が存在する場合に、永久磁石として良好な特性を持つ。代表的なFeBR、FeBRAおよび参考例としてFeCoBR系磁石について得られた主相の正方晶化合物の格子定数は第1表の通りである。

RFe、FeB、BRなど従来ある二元系化合物を基本とする化合物では、良好な永久磁石特性は得られない。

(ii) 上記正方晶化合物が適度な結晶粒径をもち、かつこの化合物を主相として、Rが多量に含まれた非磁性相が混在する微細組織が得られた場合に、永久磁石は特に良好な特性を示す。

本正方晶化合物に基づく永久磁石では上述の正方晶の化合物の平均結晶粒径が1~100μm（好ましくは1.5~90μm、さらに好ましくは1.5~80μm）の範囲にあることが望ましく、1μmより小さいか100μmより大ではHcが1kOe以下となり、それを構成化合物とする材料の工業材料としての価値が低下する場合がある。

また正方晶化合物の存在形態としては、高い異方性定数をもつ微粒子が非磁性の相によって隔離されていることが理想であり、このようなときに高いHcを発現する。本願発明の場合、正方晶化合物がこのような形態を成すことによって永久磁石又は永久磁石材料の理想的組織を形成するに適した基本構成化合物の基礎を確立できる。そのため各々の正方晶化合物を隔離する非磁性の相が好ましくは1体積%以上である。Hcが1kOe以上であるために非磁性の相が少なくとも体積比で1%以上必要であるが、45%をこえるのは好ましくない。より好ましい範囲は2~10%である。比磁性の相は主としてRを多量に含む金属間化合物相によって構成され、非磁性の相としては酸化物の相も一部有効に働きうるが、これらに必ずしも限定されない。

(iii) 上記RFeB正方晶化合物は広い組成範囲で生成しうる。またR、Fe、B以外の元素を添加又は置換しても安定に存在しうる。

永久磁石として良好な特性を示す組成範囲はつぎの通りである。原子百分比で2~28%のB、8~30%のRおよ

び40~90%のFeを必須成分とする合金系(I)。

また2~28%のB、8~30%のR、40~90%のFeおよび50%以下のCoを必須成分とする合金系(II)(参考例)。

合金系(I)、(II)においてB2%以下、R8%以下ではHcが通例1kOe以下なることが観察された。永久磁石とした場合の工業的価値が低下する。B28%以上、R30%以上ではBrが4kG以下となり、ハードフェライトよりも低下する傾向がある。合金系(II)においてはFeに対する置換Co量の増大にともなう正方晶化合物のキュリー点が上昇し(300~750°C)、温度特性が向上することが認められる。但し、Coが50%以上となると、Hcが1kOe以下となり永久磁石とした場合の価値が低くなる場合があることが認められる(焼結の場合)。

上記必須成分に加えて各種の添加元素および原料や製造工程から混入する不純物元素を含む合金も前記範囲内において主相を正方晶化合物とすることができ、その場合に良好な永久磁石特性を示す。

また1%以下のH、Li、Na、K、Be、Sr、Ba、Ag、Zn、N、F、Se、Te、Pbを含んでも上記基本正方晶化合物は安定であり良好な永久磁石が得られる。

上述のように、RFeB系又はRFeBA系、あるいはR(Fe、Co)B系、R(Fe、Co)BA系正方晶化合物は従来全く知られていない化合物であり、この化合物を主相とすることにより永久磁石として高い特性が得られることは、新規な知見である。本発明のRFeB基本系合金のキュリー点はRFeB正方晶化合物に基づき凡そ300~370°Cの範囲にあることが明らかとなり、このような合金は従来知られていない。

従来、RFe系合金において超急冷法によるリボン磁石の報告がいくつかあるが、本発明は以下の点でこれらの公知例とは異なる。すなわち、リボン磁石は非晶質または準安定結晶状態から安定な結晶状態に移行する中途段階において永久磁石としての特性が得られる。従来の報告によると、これらの磁石材料が高保磁力を示すのは非晶質状態が残留した状態または準安定なFe₃BやR₂Fe₃が主相として存在する状態である。本発明の正方晶化合物に基づく磁石では非晶質状態の合金相の残留は検出されず、Fe₃BやR₂Fe₃相は主相ではない。

本発明の化合物に用いる希土類元素RはYを包含し、軽希土類及び重希土類を包含する希土類元素であり、そのうち一種以上を用いる。即ちこのRとしては、Nd、Pr、La、Ce、Tb、Dy、Ho、Er、Eu、Sm、Gd、Pm、Tm、Yb、Lu及びYが包含される。Rとしては軽希土類をもって足り、特にNd、Prが好ましい。また通例Rのうち一種をもって足りるが、実用上は二種以上の混合物(ミッシュメタル、ジジム等)を入手上の便宜等理由により用いることができ、Sm、Y、Er、Tm、Ce、Gd等はNd、Prを主体とする他のR(Nd、Pr、Tb、Dy、Ho)との混合物として用いることができる。LaはNd、Prを主体とする他のRとの

混合物として用いる必要がある。なお、このRは純希土類元素でなくともよく、工業上入手可能な範囲で製造上 unavoidable 不純物を含有するもので差支えない。

B(ボロン)としては、純ボロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAl、Si、C等を含むものも用いることができる。

以下に本発明の正方晶化合物及びこれを構成化合物とする永久磁石又は永久磁石材料について実施例をもって更に詳説する。

10 実施例1

6at% B、16at% Pr、残部Feの合金を粉碎して平均粒度15μmの粉末を作製した。この粉末を2t/cm²の圧力で19kOeの磁場中においてプレスし、2×10⁻¹TorrのAr中で1090°Cで1時間焼結した。

X線回折によると、この焼結体の主相は正方晶化合物であり、格子定数はa₀=8.85Å、c₀=12.26Åであった。XMAおよび光学顕微鏡観察の結果、主相はFe、B、Prを同時に含み、体積比で90%を占めていた。主相の粒界相を成す、すなわち正方晶化合物を取り囲む非磁性相のうちRを80%以上含む非磁性化合物相の合計は体積比3%で、残りは酸化物とボア(空孔)であった。この正方晶化合物の平均結晶粒径は25μmであった。

磁気測定の結果はつぎの通りである。

Br=9.9kG、Hc=6.5kOe、

(BH)_{max}=18MGoe

これは従来のリボン磁石材料に比べてはるかに高い値である。

実施例2

8at% B、15at% Nd、残部Fe合金を粉碎して平均粒度30 μmの粉末を作製した。この粉末を2t/cm²の圧力で10kOeの磁場中においてプレスし2×10⁻¹TorrのAr中で1100°Cで1時間焼結した。

X線回折によると、この焼結体の主相は正方晶化合物であり、格子定数はa₀=8.80Å、c₀=12.23Åであった。XMAおよび光学顕微鏡観察の結果、主相は体積比でFe、B、Ndを同時に含み90.5%を占めていた。主相の粒界相を成す、すなわち正方晶化合物を隔離する非磁性相のうちRを80%以上含む非磁性化合物相は体積比4%で、残りはほとんど酸化物とボアであった。この正方晶化合物の平均結晶粒径は15μmであった。

磁気特性はBr=12.1kG、Hc=9.3kOe、(BH)_{max}=34MGoeであった。

これは従来のリボン磁石に比べてはるかに高い値である。

実施例3(参考例)

10at% Co、8at% B、15at% Nd、残部Feの合金を粉碎して平均粒径1.1μmの粉末を作製した。この粉末を2t/cm²の圧力で12kOeの磁場中においてプレスし1.5TorrのAr中、1080°Cで1時間焼結した。

50 X線回折によると、この焼結体の主相は正方晶化合物で

あり、格子定数は $a_0 = 8.79\text{\AA}$ 、 $c_0 = 12.21\text{\AA}$ であった。XMAおよび光学顕微鏡観察の結果、主相はFe、Co、B、Ndを同時に含む体積比で90%を占めていた。

上記の各々の正方晶化合物を隔離する非磁性相のうちRを80%以上含む非磁性化合物相は体積比4.5%で残りはほとんど酸化物とボアであり、正方晶化合物の平均結晶粒径は $3.1\mu\text{m}$ であった。

磁気測定の結果は次の通りである。

$Br = 12.0\text{kG}$ 、 $iHc = 9.2\text{kOe}$ 、

$(BH)_{\text{max}} = 34\text{MGOe}$

これは従来のリボン磁石材料に比べてはるかに高い値である。

実施例4

5at%B、7at%Nd、3at%Pr、2at%Tb、残部Feの合金を粉砕して平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ の粉末を作製した。この粉末を 2t/cm^2 の圧力で 15kOe の磁場中においてプレスし、 1Torr のAr中 1130°C で1時間焼結した。

X線回折によると、この焼結体の主相は正方晶化合物であり、格子定数は $a_0 = 8.80\text{\AA}$ 、 $c_0 = 12.24\text{\AA}$ であった。XMAおよび光学顕微鏡観察の結果、主相はFe、Nd、Pr、Tb、Bを含む体積比で91%を占めていた。上記の各々の正方晶化合物を隔離する非磁性相のうちRを80%以上含む非磁性化合物相は体積比で1.5%で、その他にFeリッチの強磁性低保磁力相が体積比で1%含まれ、残りはほとんど酸化物とボアであり、正方晶化合物の平均結晶粒径は $5\mu\text{m}$ であった。

磁気測定の結果はつぎの通りである。

$Br = 11.5\text{kG}$ 、 $iHc = 4\text{kOe}$ 、

$(BH)_{\text{max}} = 17\text{MGOe}$

これは従来のリボン磁石に比べてはるかに高い値である。

実施例5

17at%B、10at%Nd、3at%La、2at%Gd、残部Feの合金を粉砕して平均粒径 $2.7\mu\text{m}$ の粉末を作製した。この粉末を 4t/cm^2 の圧力で 12kOe の磁場中においてプレスし 1.5Torr のAr中 1080°C で1時間焼結した。

X線回折によると、この焼結体の主相は正方晶化合物であり、格子定数は $a_0 = 8.82\text{\AA}$ 、 $c_0 = 12.22\text{\AA}$ であった。XMAおよび光学顕微鏡観察の結果、主相はFe、B、Nd、La、Gdを含む体積比で82%を占めていた。上記の各々の正方晶化合物を隔離する非磁性相のうちRを80%以上含む非磁性化合物相は体積比12%で、残りはほとんどボアであり、正方晶化合物の平均結晶粒径は $7\mu\text{m}$ であった。

磁気測定の結果は次の通りである。

$Br = 8.2\text{kG}$ 、 $iHc = 5.0\text{kOe}$ 、

$(BH)_{\text{max}} = 15\text{MGOe}$

これは従来のリボン磁石材料に比べてはるかに高い値である。

実施例6

17at%B、28at%Nd、残部Feの合金を粉砕して平均粒径 $5\mu\text{m}$ の粉末を作製した。この粉末を 2t/cm^2 の圧力で 12kOe の磁場中においてプレスし、 $2 \times 10^{-1}\text{Torr}$ 1050°C 、1時間焼結した。焼結後Ar気流で冷却した。X線回折によると、この焼結体では正方晶化合物のピークが他の相によるピークより低く、この化合物は主相ではない。XMAおよび光学顕微鏡観察の結果、正方晶化合物は体積比で48%で、上記の各々の正方晶化合物を隔離する非磁性相のうちRを80%以上含む非磁性化合物相は47%であった。残りはほとんどボアであり、平均結晶粒径は正方晶化合物の $16\mu\text{m}$ であった。

磁気測定の結果は次の通りである。

$Br = 4.2\text{kG}$ 、 $iHc = 13.2\text{kOe}$ 、

$(BH)_{\text{max}} = 3.7\text{MGOe}$

これはフィライト系磁石の特性よりやや低い。

焼結後 5°C/min で制御冷却したところ磁気特性はつぎのように上昇した。

$Br = 4.5\text{kG}$ 、 $iHc = 13.3\text{kOe}$ 、

$(BH)_{\text{max}} = 4.2\text{MGOe}$

徐冷試料のX線回折によると、正方晶化合物のピークは強くなった。XMA測定および光学顕微鏡観察によると正方晶化合物は体積比53%になり、上記の各々の正方晶化合物を隔離する非磁性相のうちRを80%以上含む非磁性化合物相は体積比43%であった。残りはほとんどボアであり、正方晶化合物の平均結晶粒径は $17\mu\text{m}$ であった。

実施例7

第1表に示す組成の合金を高周波溶解し、第2図Aの工程により資料を作製して、X線回折により主相の構造を決定した。その結果を第1表に示す。正方晶化合物はFe-B-Nd系又はFe-B-Nd-A系の広い組成範囲において安定である。

これらRFeB正方晶化合物は、従来のRFe、FeB、RBのどの組合せによっても実現できないユニークな特徴を有している磁性材料の構成化合物となることができ、工業用材料の基礎を成す化合物としての価値が大変大きい。

なお上記RFeB化合物又はR-Fe-B-A系はほとんどの場合、a軸、b軸、c軸各方向のなす角度は測定誤差の範囲で 90° であり、かつ、 $a_0 = b_0 \neq c_0$ であるから正方晶である。しかし、各軸間の角度が 90° からごくわずかにずれることもありうる（例えば約 1° 以内）。また a_0 と b_0 がほんのわずかわ違う場合も含める。しかし、この場合にも、実質的な意味で正方晶と呼ぶ。

表 1
種々のFeBR化合物の結晶構造

No	合金組成	主相の構造	主相の格子定数	
			a_0 (Å)	c_0 (Å)
1	Fe-15Co-8B	正方晶	8.77	12.16
2	Fe-15Pr-8B	//	8.84	12.30
3	Fe-15Nd-8B	//	8.80	12.23
4	Fe-15Sm-8B	//	8.83	12.25
5	Fe-10Nd-5Dy-8B	//	8.82	12.22
6	Fe-10Nd-5Gd-8B	//	8.81	12.20
7	Fe-10Nd-5Er-8B	//	8.80	12.16
8	Fe-10Nd-5Ho-8B	//	8.82	12.17
9	Fe-15Nd-3B	//	8.81	12.30
10	Fe-15Nd-17B	//	8.80	12.28
11	Fe-12Nd-8B	//	8.82	12.26
12	Fe-20Nd-8B	//	8.81	12.24
13	Fe-15Nd-8B-1Ti	//	8.80	12.24
14	Fe-15Nd-8B-2Mo	//	8.82	12.25
15	Fe-15Nd-8B-1Cr	//	8.80	12.23
16	Fe-15Nd-8B-3Si	//	8.79	12.22
17	Fe-15Nd-8B-2Al	//	8.79	12.22
18	Fe-15Nd-8B-1Nb	//	8.82	12.25
19	Fe-15Nd-8B-1Sb	//	8.81	12.23
20	Fe-15Nd-8B-1Bi	//	8.82	12.25
21	Fe-15Nd-8B-1Sn	//	8.80	12.23
22	Fe-10Co-15Nd-8B	正方晶	8.79	12.21
23	Fe-20Co-15Nd-8B	//	8.78	12.20
24	Fe-6Nd-6B	体心立方晶	2.87	—
25	Fe-15Nd-2B	菱面体晶	8.60*	12.50*

No22~23は参考例、No24、25は比較例、表中(*)は六方晶表示

第3図は、つぎの工程によって作製した種々のFeCoBRA正方晶化合物を構成化合物とする永久磁石体の代表例

(1) Fe-10Co-9B-14Nd-2Mo及び(2) Fe-20Co-8B-15Pr-22Zrについて正方晶化合物の平均結晶粒径Dとの磁気特性の関係を示す。第4~第6図はさらに種々のA元素(M)を用いた場合の磁気特性とMの含有量の関係を示す(参考例)。なおCoを含まない場合もこれらと同様な傾向を示すことが確認されている。

(1) 合金を高周波溶解し、水冷銅鑄型に鑄造、出発原料はFeとして純度99.9%の電解鉄、Bとしてフェロボロン合金(19.38%B、5.32%Al、0.74%Si、0.03%C、残部Fe)、Rとして純度99.7%以上(不純物は主として他の希土類金属)を使用。

Coは純度99.9%の電解Coを使用した。

A元素(M)としては純度99%のTi、Mo、Bi、Mn、Sb、Ni、Ta、Ge、98%のW、99.9%のAl、Sn、95%のHf、ま

たVとして81.2%のVを含むフェロバジウム、Nbとして67.6%のNbを含むフェロニオブ、Crとして61.9%のCrを含むフェロクロムおよびZrとして75.5%のZrを含むフェロジルコニウムを使用した。

(2) 粉碎スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次いでボールミルにより3時間微粉碎(3~10 μ m)。

(3) 磁界(10kOe)中配向・成形(1.5t/cm²にて加圧)。

10 (4) 焼結1000~1200°C 1時間Ar中、焼結後放冷。

次に、前記の方法中(2)粉碎をFisher社製のサブ・シーブ・サイザ(sub-sieve-sizer)での平均粒度測定値が0.5~100 μ mの各値をとるよう適当に粉碎時間を変更して行い、各種組成の試料を作製した。

比較例:100 μ m以上の結晶粒径とするため、焼結後に焼結温度よりも5~20°C低い温度でAr雰囲気中にて長時間保持した。

このようにして得られた各組成の試料について磁石化の検討を行い、磁石特性及び正方晶化合物の平均結晶粒径を測定した。その結果を第3図に示す(参考例)。なおFeBR基本系についてもほぼ同様の曲線を示すことが判明している。ここで平均結晶粒径とは、試料面を研磨、腐蝕後光学顕微鏡を用いて $\times 100 \sim \times 1000$ の倍率で顕微鏡写真を撮影し、既知面積の円を描いて円を八等分する直線を描き、直径上にある平均粒子数を数え、算出した。但し、境界上(円周上)にて区切られた粒子は1/2個として数える(この方法はHeynの方法として知られている)。空孔の部分は計算より省く。

組成(1)の試料は平均結晶粒径D9.2 μ mのときエネルギー積(BH)max28.5MG0eを示し、組成(2)の試料はD4.6 μ mのとき、(BH)max25.4MG0eを示した。

発明の効果

本願発明は、非磁性相に隔離されていることを特徴とする常温から焼結温度に至るまで安定に存在する新規な永久磁石用RFeB正方晶化合物を提供するものであり、これを基礎として、さらに本願発明の実施態様及び展開例

(参考例)に示すように様々な元素による置換、修飾ないし改良が所望の特性に応じて可能となるRFeB正方晶化合物を提供するという優れた有用性を備える。本願発明の所定の非磁性相により隔離されたRFeB正方晶化合物は、まさにこのような新規の一連の化合物系の基本を成す基本系化合物であり、永久磁石としての理想的な微細組織を構成するに適した基本構成化合物を明らかにしたものであり画期的なものである。即ち、このような「所定の非磁性相により隔離された構造」によって、例えばRFeB正方晶化合物結晶粒子を単磁区粒子に保持する役割をなすような、理想的な永久磁石の設計の技術的基礎が確立されたものである。

かくて、本願発明において、この正方晶化合物は、物質発明としての意義を有し、この知見に到達する手がかり

となった合金自体及び焼結永久磁石材料とは次元を異にする新規かつ基本的な技術思想であり、例えば焼結永久磁石のさらなる改良及び理論値に近い高性能磁石の開発の指針を与えると共に、さらに、この正方晶化合物を基礎にした様々な化合物への展開並びに様々な磁石の設計、開発、さらにこの正方晶化合物を用いた様々な新しい材料、特に磁性材料（永久磁石材料、磁気記録材料、磁歪材料等）の開発の科学的、実地的な指針を与えるものである。即ち、その科学上の意義は言うに及ばず、磁性関連技術及び産業の発展の一大エポックを画するブレークスルーを成すものである。

【図面の簡単な説明】

* 第1図は本発明の実施例たる代表的Fe-B-Nd焼結体試料の粉末X線ディフラクトメータの測定結果パターンを示す写真である。

第2図は、実験の手順を示すフローチャートである。

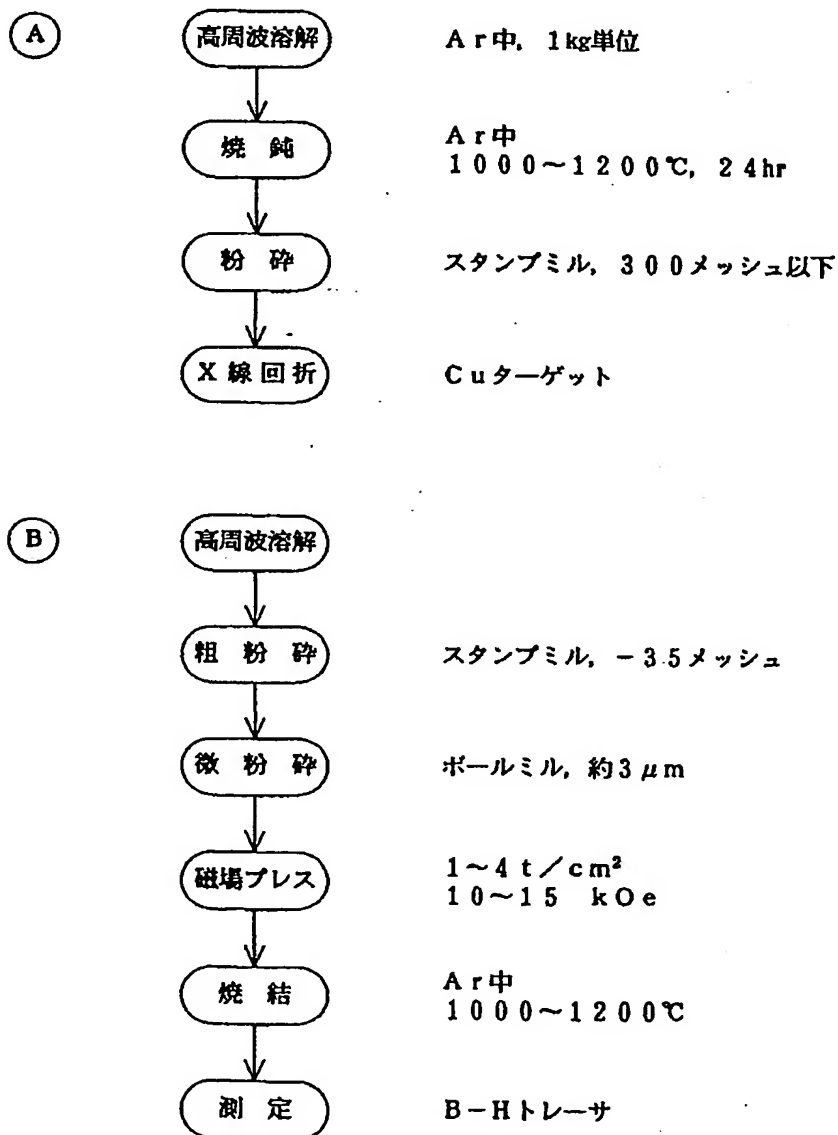
(A)は化合物の同定、(B)は永久磁石にした場合)

第3図は、FeCoBRA正方晶化合物を構成化合物とする永久磁石体において、種々の前記正方晶化合物の平均結晶粒径Dとの磁気特性の平均結晶粒径D(μm)と保磁力 iH_c との関係を示すグラフである。

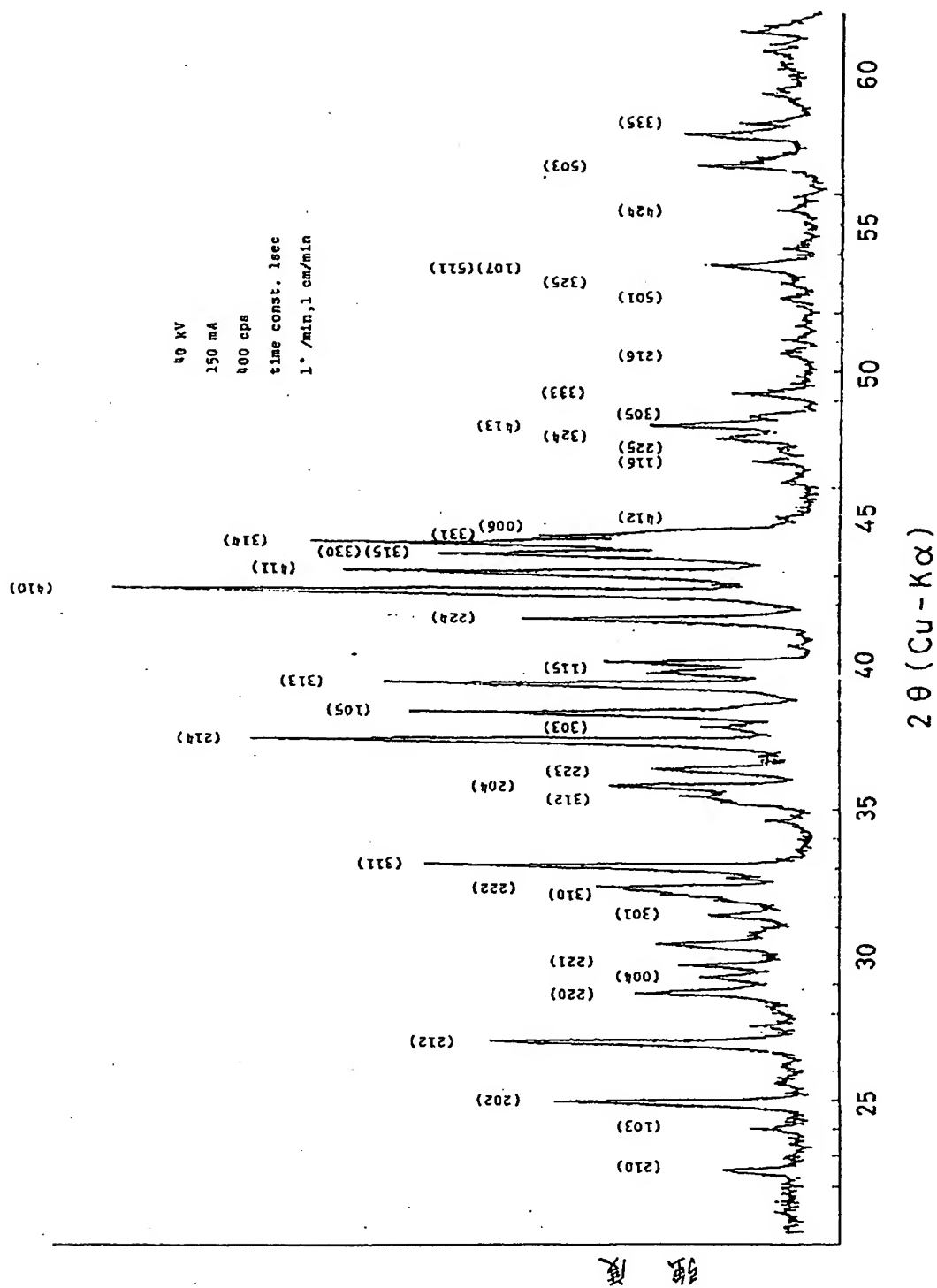
10 第4～第6図は、FeCoBRA系永久磁石のA元素(M)含有量と iH_c の関係を示すグラフである。(参考例)

*

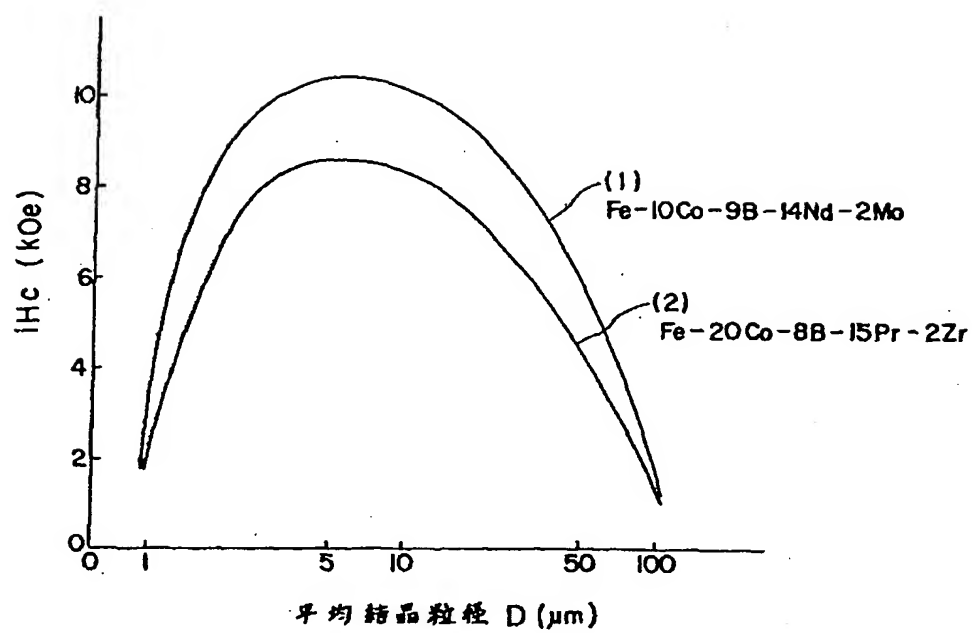
【第2図】



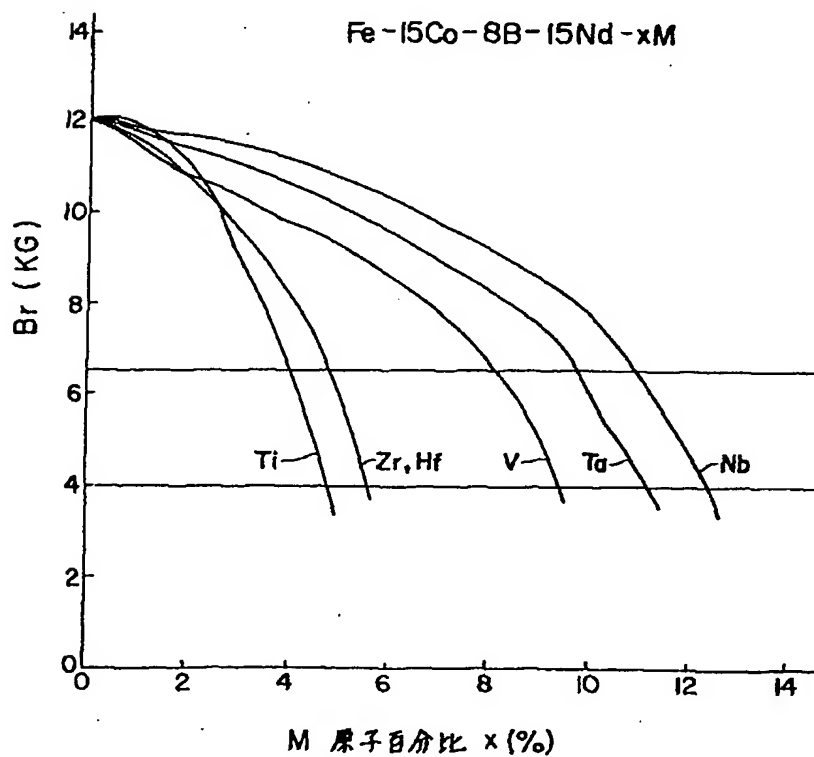
【第1図】



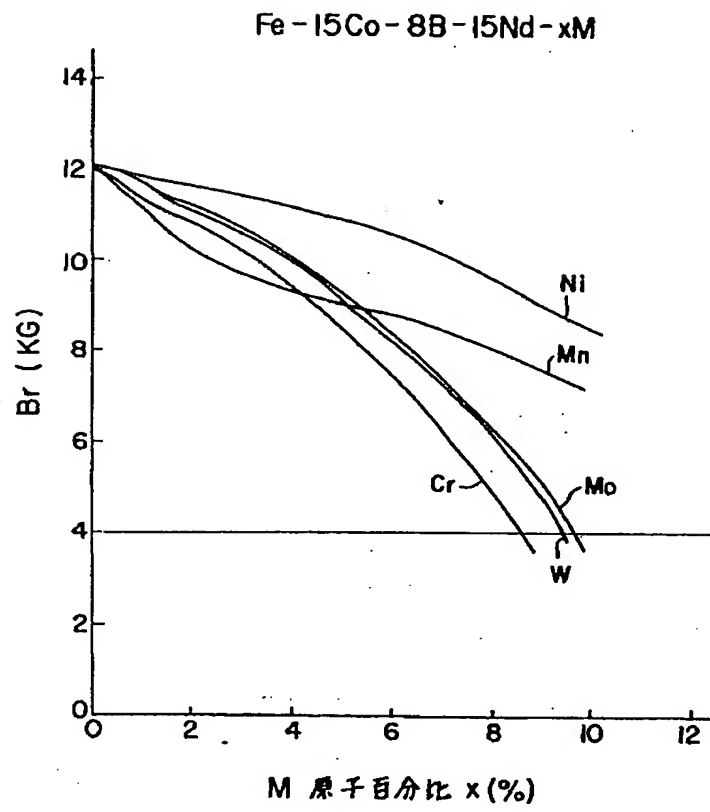
【第3図】



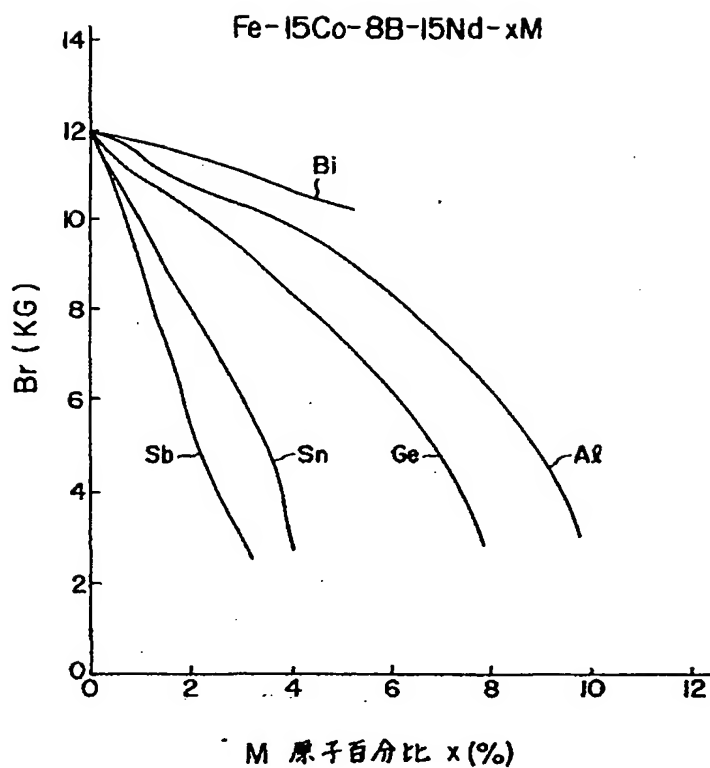
【第4図】



【第5図】



【第6図】



フロントページの続き

(72)発明者 松浦 裕

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住
友特殊金属株式会社山崎製作所内

(56)参考文献 特開 昭59-211551 (J P, A)
特開 昭59-211558 (J P, A)
特開 昭59-219452 (J P, A)
特開 昭59-211559 (J P, A)
特開 昭59-219453 (J P, A)
特公 昭63-65742 (J P, B2)